

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 950 697 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
20.10.1999 Bulletin 1999/42

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: C09D 17/00, D21H 19/46

(21) Numéro de dépôt: 99400909.0

(22) Date de dépôt: 14.04.1999

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Etats d'extension désignés:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 17.04.1998 FR 9804837

(71) Demandeur: Roquette Frères  
62136 Lestrem (FR)

(72) Inventeurs:  
• Lefer, Pierre  
59660 Merville (FR)

• Gosset, Serge  
62136 Lestrem (FR)  
• Baudelle, Renaud  
59660 Merville (FR)  
• Merle du Bourg, Régis  
59110 La Madeleine (FR)

(74) Mandataire: Boulinguez, Didier  
Cabinet Plasseraud  
84, rue d'Amsterdam  
75440 Paris Cedex 09 (FR)

(54) **Dispersion aqueuse de pigment (s) et/ou charge (s) contenant une composition saccharidique particulière**

(57) La présente invention concerne une dispersion aqueuse de pigment(s) et/ou charge(s) contenant, en tant qu'adjuvant, une composition saccharidique contenant au moins 30% de monosaccharide(s) et/ou disaccharide(s) hydrogénés. Préférentiellement, la composition saccharidique contient au moins 75% de tels saccharides, en particulier de sorbitol, mannitol et/ou maltitol.

Son taux d'introduction optimal se situe entre 1 et 3%, en poids sec par rapport au poids sec de pigment (s) et charge(s) de la dispersion.

De manière caractéristique, la dispersion selon l'in-

vention présente une viscosité Brookfield (20°C, 20 1/ mn) comprise entre 100 et 4000 mPa.s et un indice d'instabilité de viscosité inférieur à 35%.

La dispersion selon l'invention peut présenter une matière sèche très élevée, par exemple de 72 à 80%, et être avantageusement utilisée dans de nombreuses industries telles que celles du papier, des peintures et vernis, des encres, des adhésifs, des détergents, des matières textiles et cuirs, ....

Elle peut contenir divers pigments ou charges comme des argiles (kaolins, smectites), des carbonates de calcium, du talc, du dioxyde de titane, des sulfates ou sulfo-aluminates de calcium ou baryum.

**EP 0 950 697 A1**

## Description

**[0001]** La présente invention concerne une nouvelle dispersion aqueuse de pigment(s) et/ou charge(s) contenant, en tant qu'adjuvant, une composition saccharidique particulière à base de monosaccharide(s) et/ou disaccharide(s) hydrogénés. Elle vise également un procédé de préparation particulier ainsi que certaines utilisations de ladite dispersion.

**[0002]** Par "pigments", on entend généralement des substances organiques ou minérales, naturelles ou synthétiques, se présentant sous la forme de petites particules pratiquement insolubles dans leur milieu d'application et qui sont utilisées pour leurs propriétés colorantes, protectrices et/ou magnétiques. Pour leur part, les "charges" ou "fillers" sont généralement employées, en premier lieu, comme matières de remplissage permettant, à moindre coût, de préserver les propriétés applicatives essentielles de leur milieu d'application, voire d'améliorer certaines de ces propriétés.

**[0003]** Ces notions ne sont aucunement exclusives l'une de l'autre puisque de nombreuses substances sont qualifiables à la fois de "pigments" et de "charges" en fonction des domaines et conditions d'application envisagés. C'est le cas, par exemple, des argiles (kaolins, smectites et autres), des carbonates de calcium (précipités ou naturels), du talc, du dioxyde de titane, des sulfates ou sulfo-aluminates de calcium ou de baryum.

**[0004]** De nombreux domaines d'application utilisent largement les pigments et charges et notamment les industries du papier, des peintures et vernis, des encres, des adhésifs, des détergents, des matières textiles et cuirs, des matières plastiques et caoutchoucs, des films, des céramiques et émaux, des matériaux de construction et des matières cosmétiques.

**[0005]** Dans certaines industries, certains pigments ou charges sont également appelées "extenders", "extender pigments", "pigment fillers" ou "pigment coatings", ces qualifications étant ici incluses dans la notion globalisée de "pigments et/ou charges".

**[0006]** Les pigments et charges présentent une très grande diversité tant en termes d'origine et de nature que de propriétés physico-chimiques et applicatives comme il résulte, entre autres, de l'ouvrage intitulé "ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY" - Fifth Edition VCH, en particulier des passages suivants dudit ouvrage :

- Volume A7 (1986) : "Clays", pages 109 à 136,
- Volume A18 (1991) : "Paints and Coatings", en particulier les pages 365, 437, 446 et 455 à 465,
- Volume A18 (1991) : "Paper and Pulp", en particulier les pages 611 à 614 et 647 à 658,
- Volume A20 (1992) : "Plastics, Additives", en particulier les pages 495 à 500,
- Volume A20 (1992) : "Pigments, Inorganic", pages 245, 250 à 257 et 266 à 271, et "Pigments, organic", pages 371 à 377,
- Volume A22 (1993) : "Printing Inks", en particulier les pages 154 à 156 et
- Volume A23 (1993) : "Rubber, 4. Chemicals and Additives", en particulier les pages 391 à 399.

**[0007]** En ce qui concerne plus spécifiquement les applications papetières, on peut se reporter à l'ouvrage "Pigments for paper", 1997, TAPPI PRESS, pages 1 à 20. Pour les applications dans les peintures, référence peut être faite à l'ouvrage "Peintures en phase aqueuse" chapitre 9 "pigments et matières de charge", 1997, GALVANO ORGANO.

**[0008]** Dans un certain nombre d'utilisations il est, sinon obligatoire, tout au moins avantageux de pouvoir disposer de pigments et/ou charges sous la forme de dispersions aqueuses, communément appelées "slurries", présentant des matières sèches ("M.S.") variables, généralement supérieures à 20-25%, par exemple de l'ordre de 35 à 70% pour celles destinées au couchage du papier.

**[0009]** Les avantages et inconvénients respectifs des slurries et des formes sèches de pigments sont repris en page 72 de l'ouvrage précité "Pigments for paper". En regard des formes sèches, les dispersions aqueuses permettent généralement d'améliorer les opérations industrielles de dosage, transport et mélange. Elles permettent également aux utilisateurs un gain de temps appréciable, notamment lorsqu'elles se présentent sous la forme de produits prêts à l'emploi.

**[0010]** Ces slurries constituent également l'un des moyens permettant d'apporter tout ou partie de l'eau obligatoirement nécessaire à la constitution, à la réactivité et à l'évolution souhaitées du milieu d'application dans lequel pigment(s) et/ou charge(s) sont introduits (par exemple une sauce de couchage du papier), même si ultérieurement ladite eau est éliminée de manière plus ou moins complète au niveau du produit fini (par exemple papier couché séché).

**[0011]** La préparation, le stockage, la manipulation et l'utilisation de dispersions de pigments ou charges posent cependant des problèmes techniques et économiques. En premier lieu, l'obtention puis la conservation de dispersions homogènes et stables nécessitent la mise en œuvre de moyens mécaniques (agitateurs industriels) et chimiques (agents dispersants, biocides) qui augmentent le prix de revient de ces compositions. Or, industriellement, ces moyens sont obligatoires sauf à risquer d'altérer significativement les propriétés, notamment optiques, du produit fini (papier, peinture, etc...).

**[0012]** Les agents dispersants communément employés sont de nature polyanionique tels que les sels d'acides

polyphosphoriques ou polyacryliques. Cependant, les polyphosphates sont susceptibles de précipiter, et donc de devenir inefficaces, en quelques jours, notamment lorsque le stockage de la dispersion se fait à température relativement élevée ou à pH fortement alcalin. En outre, le taux d'introduction optimal d'un dispersant dans un slurry est difficile à déterminer de manière rapide et fiable. En particulier, le surdosage d'un agent dispersant peut résulter en l'augmentation indésirable de la viscosité d'un slurry. De plus, dans certaines applications, le dispersant contenu dans un slurry de viscosité acceptable peut augmenter défavorablement la viscosité du milieu d'application final, par exemple une composition de couchage du papier à base d'agents liants anioniques.

[0013] La dispersibilité et l'aptitude au broyage d'un pigment comme le dioxyde de titane peuvent être améliorées ou contrôlées par surfacage avec de nombreux composés minéraux ou organiques, hydrophiles ou hydrophobes, comme décrit dans les ouvrages précités "Pigments for paper" (pages 163 - 165) et "ULMANN'S ENCYCLOPEDIA CHEMISTRY" (pages 279, 282 - Vol. A20). Parmi ces composés sont cités les polymères d'alcools, les amines et les acides organiques qui sont connus par ailleurs comme agents de mouture du ciment. Le brevet FR 2.146.484 divulgue également la possibilité de disperser directement du dioxyde de titane filtré / déshydraté avec des agents tels que des polyols (2-amino-2 éthyl 1-propanol, sorbitol, mannitol), de la triéthanolamine ou des polycarboxylates, en vue de son utilisation dans les peintures. Il résulte cependant de la lecture de ce brevet que a) pour être efficaces ces agents doivent être introduits dans des proportions très précises, i.e entre 0,3 et 0,75% en poids de pigment sec, et b) ces agents n'empêchent aucunement que les dispersions de dioxyde de titane obtenues n'évoluent défavorablement au stockage, la viscosité desdites dispersions augmentant de 29% à 227% en une semaine, comme il résulte des données du tableau I de ce brevet.

[0014] Un autre inconvénient des dispersions aqueuses de pigment(s) et/ou charge(s) réside dans le surcoût énergétique lié au transport puis à l'élimination de l'eau qu'elles contiennent. Il est donc généralement recherché de pouvoir en augmenter la matière sèche (MS). Par ailleurs, des slurries de hautes MS sont souhaitées pour augmenter la productivité de certaines installations industrielles comme les coucheuses de papier.

[0015] Cependant, l'augmentation de la concentration d'un slurry est souvent limitée voire impossible du fait des phénomènes induits d'augmentation de la viscosité et/ou de l'aptitude à la dilataance, phénomènes pouvant jouer très défavorablement sur les caractéristiques rhéologiques, en particulier la pompabilité, du slurry.

[0016] De plus, beaucoup de pigments présentent une forte propension à sécher sur les parois des cuves de stockage des slurries et à y former des dépôts indésirables, notamment propices à la prolifération microbienne. Une telle prolifération peut limiter très fortement les possibilités d'utilisation des pigments mais également des produits finis les contenant, comme décrit dans l'article intitulé "Microbiological Control of Pigments and Fillers in Paper Industry" publié dans "The fundamentals of Papermaking material", Volume 2, pp 955 - 993, C.F. BAKER. Il résulte de ce qui précède qu'il existait un besoin de disposer de dispersions aqueuses de pigment(s) et/ou charge(s) qui présentent simultanément :

- une bonne stabilité rhéologique au stockage,
- une bonne stabilité microbiologique au stockage,
- une faible aptitude à former des dépôts dans les enceintes de préparation / stockage, transport, notamment après stockage,
- une faible aptitude à la dilataance et une bonne pompabilité, notamment après stockage, et ce, tout en étant susceptibles de présenter, si besoin, des MS élevées, y compris supérieures à celles utilisées dans la pratique industrielle actuelle.

[0017] Et la Société Demanderesse a trouvé, après de nombreuses recherches, qu'un tel résultat pouvait être obtenu dès lors que les dispersions en question vérifiaient un certain nombre de caractéristiques dans leurs composition et rhéologie, lesdites caractéristiques étant liées à la mise en œuvre, en tant qu'adjuvant, de compositions saccharidiques particulières.

[0018] De manière plus précise, la présente invention a pour objet une dispersion aqueuse de pigment(s) et/ou charge(s) caractérisée en ce qu'elle a) comprend une composition saccharidique contenant au moins 30% en poids d'un saccharide choisi parmi les monosaccharides hydrogénés, les disaccharides hydrogénés et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques de ces produits, ce pourcentage étant exprimé en poids sec par rapport au poids sec de l'ensemble des saccharides (mono-, di-, tri-, oligo et polysaccharides) hydrogénés, contenu dans ladite composition, b) présente une viscosité Brookfield mesurée à 20°C et à 20 tours/minute, comprise entre 100 et 4000 mPa.s, de préférence comprise entre 200 et 3000 mPa.s, et c) un indice d'instabilité de viscosité, mesuré selon un test A, inférieur à 35 %, de préférence à 32 %.

[0019] Ce test A permet d'évaluer la stabilité rhéologique au stockage de la dispersion. Il consiste à mesurer, à un moment donné et notamment dès après sa préparation, la viscosité Brookfield d'une dispersion et ce, à 20°C et à 20 tours/minute puis à la remesurer, dans les mêmes conditions, 7 jours plus tard, après stockage dans des pots de verre de 300ml hermétiquement fermés, conservés à 20-22°C environ et dont le contenu est agité manuellement juste avant

toute mesure de viscosité.

[0020] L'indice de stabilité, exprimé en %, est donné par la formule  $(BVi-BVf) / BVf$ , où  $BVi$  = viscosité initiale de la dispersion et  $BVf$  = viscosité de la même dispersion, mesurée 7 jours après la mesure de  $BVi$ .

5 [0021] Selon une première variante, la composition saccharidique contenue dans la dispersion de pigment(s) et/ou charge(s) selon l'invention comprend au moins 60%, de préférence au moins 70% et en particulier au moins 75%, en poids d'un saccharide hydrogéné choisi parmi le sorbitol, le mannitol, le xylitol, l'arabitol, l'iditol, l'érythritol, le maltitol, le lactitol, le glucosido-1-6 mannitol, l'isomaltitol, le cellobiitol et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques de ces produits, ces pourcentages étant exprimés comme précisé ci-avant.

10 [0022] Il a déjà été décrit, dans le brevet EP 106.763 au nom de la Demanderesse, l'utilisation de tels saccharides hydrogénés pour fluidifier à un certain niveau (environ 4,2 à 8,8 Pa.s) des sauces de couchage de viscosités initiales très élevées (13,5 Pa.s, par exemple) dont le système liant associe amidon non dépolymérisé et latex. Cependant, ce document ne s'intéresse aucunement aux slurries de pigment(s) à proprement parler, a fortiori aux effets éventuels que pourrait procurer tel ou tel saccharide hydrogéné au niveau des caractéristiques de stabilité au stockage de ces slurries, notamment en termes de rhéologie, de contamination microbienne ou de formation de dépôts sur les parois des enceintes de stockage. Ceci, d'autant que ce brevet démontre l'intérêt d'introduire tout sucre hydrogéné au niveau de l'étape finale de préparation d'une sauce de couchage, i.e dans un milieu hautement viscosifié où les pigments sont déjà mis en présence intime de l'amidon et du latex, milieu qui est utilisé quasi-extemporanément pour le traitement du papier.

20 [0023] Plus récemment, le brevet US 5.618.342 a préconisé l'utilisation de polyols tels que glycérol, sorbitol, polyéthylène / polypropylène glycols, et polyvinylpyrrolidone, comme agents humectants de préparations à très hautes MS (90% environ selon les exemples) à base de pigments très particuliers, i.e des silicates écaillés surfacés par des oxydes métalliques. Ce brevet, lequel n'exemplifie que le glycérol comme humectant, souligne cependant l'obligation de mettre en oeuvre un agent conservateur (sorbate de potassium, ester de PHB) pour que ces préparations de pigments soient véritablement redispersables et donc utilisables industriellement.

25 [0024] Or, de façon surprenante et inattendue, la Société Demanderesse a non seulement trouvé que, dans le but recherché par la présente invention, des mono- ou disaccharides hydrogénés étaient plus performants que le glycérol mais également que la substitution, à un degré significatif, d'un monosaccharide hydrogéné par un disaccharide hydrogéné n'altérerait que peu, voire améliorerait (en le diminuant) l'indice d'instabilité de viscosité du slurry ainsi adjuvanté. Or, il était logique de penser que l'augmentation du poids moléculaire d'un adjuvant augmente tant la viscosité intrinsèque que l'instabilité au stockage d'un slurry.

30 [0025] En suite de quoi, selon une variante de la dispersion selon l'invention, cette dernière comprend une composition saccharidique qui contient :

- de 0,5 à 100%, de préférence de 5 à 100% et notamment de 10 à 90%, en poids de maltitol, et
- 35 - de 0 à 99,5%, de préférence de 0 à 95% et notamment de 10 à 90%, en poids de sorbitol et/ou de mannitol.

[0026] De manière générale, la composition saccharidique peut être utilisée sous forme liquide, pâteuse ou solide en vue de la préparation de la dispersion selon l'invention. Elle peut notamment être utilisée sous forme de sirops de MS quelconques, par exemple de 20 à 80% de MS. En fonction de l'eau qu'elle contient, la composition saccharidique peut, ou non, apporter directement toute l'eau nécessaire à la préparation de la dispersion.

40 [0027] Cette préparation peut donc se faire par mélange de la composition saccharidique et des pigments et/ou charges, en présence ou non d'eau "exogène", i.e d'eau non apportée par ladite composition. De préférence, cette préparation se fait en présence, entre autres, d'agents dispersants anioniques tels que ceux précités ou, par exemple, de saccharides non hydrogénés ou hydrogénés tels que l'hydrolysate d'amidon POLYSORB<sup>®</sup> 70/12/12 et oxydés, par exemple selon l'un des procédés décrits dans les brevets EP 780.399, EP 798.310 ou WO 97/20860.

45 [0028] L'utilisation nouvelle de saccharides, hydrogénés ou non, oxydés comme agents dispersants de compositions de pigment(s) et/ou charge(s) fait d'ailleurs partie de la présente invention.

[0029] Les pigments et charges utilisables selon l'invention incluent les produits cités précédemment et ceux décrits dans au moins l'un des documents de l'art antérieur référencés ci-avant.

50 [0030] Selon une variante de la dispersion aqueuse de pigment(s) et/ou charge(s) selon l'invention, celle-ci contient de 0,2 à 5%, de préférence de 0,5 à 4%, et notamment de 1 à 3% de composition saccharidique telle que décrite, ces pourcentages étant exprimés en poids sec de composition saccharidique par rapport au poids sec de pigment(s) et charge(s) contenu dans ladite dispersion. Des taux d'introduction de 1,3 à 2,5% environ sont particulièrement avantageux.

55 [0031] La MS des slurries n'est pas un paramètre limitatif de l'invention. D'une manière générale, cette MS est supérieure à 50% et inférieure à 90%.

[0032] La Société Demanderesse a trouvé que des dispersions aqueuses de pigment(s) et/ou charge(s) particulièrement avantageuses présentent a) une MS comprise entre 55 et 88%, de préférence entre 65 et 85% et b) un indice

d'instabilité de viscosité, mesuré comme décrit ci-avant, inférieur à 30%.

**[0033]** Cependant, pour certaines applications telles que les applications de papeterie de masse, la MS des slurries peut être inférieure à 35 % et par exemple être comprise entre 20 et 30 % environ.

**[0034]** En outre, le pH des slurries peut se situer dans une large gamme de pH, par exemple entre 5,0 et 11,0 environ et notamment entre 6,5 et 10,5 environ.

**[0035]** En vue de leur application, en particulier, dans le couchage du papier, ces dispersions peuvent notamment présenter a) une MS comprise entre 72 et 80%, b) une viscosité Brookfield (20°C, 20 t/mn) comprise entre 200 et 1500 mPa.s et c) un pH compris entre 6,5 et 10,5 environ, notamment entre 8,0 et 10,0 environ.

**[0036]** Comme exemplifié par ailleurs, ces dispersions peuvent en outre être caractérisées par le fait qu'elles contiennent également un polyol non saccharidique, en particulier du glycérol, celui-ci ayant été apporté simultanément ou non à la composition saccharidique.

**[0037]** Par ailleurs et comme également exemplifié ci-après, la Demanderesse a trouvé qu'il pouvait être particulièrement d'intérêt de préparer la dispersion aqueuse selon l'invention en introduisant les pigments à un stade final ou tout au moins à un milieu contenant déjà la composition saccharidique, notamment à base de saccharides hydrogénés. De manière surprenante, cette façon de faire permet d'augmenter encore l'efficacité de ladite composition.

**[0038]** La présente invention a donc également pour objet un procédé de préparation d'une dispersion aqueuse de pigment (s) et/ou charge(s) caractérisé en ce qu'il comprend une étape au cours de laquelle tout ou partie de la quantité de pigment(s) et/ou charge(s) est introduite au sein d'un milieu constitué, en tout ou partie, d'une composition saccharidique telle que décrite ci-avant.

**[0039]** Les dispersions selon l'invention constituent de nouveaux produits qui, de par leurs caractéristiques rhéologiques et de stabilité sont avantageusement applicables dans les industries du papier, des peintures et vernis, des encres, des adhésifs, des matières textiles et autres industries citées précédemment.

**[0040]** Le concept général de la présente invention repose également sur l'utilisation d'une composition saccharidique telle que décrite pour améliorer la stabilité au stockage, en particulier la stabilité rhéologique, et/ou le caractère autonettoyant d'une dispersion aqueuse de pigment(s) et/ou de charge(s).

**[0041]** La présente invention va être décrite de façon encore plus détaillée à l'aide des exemples qui suivent et qui ne sont aucunement limitatifs.

#### EXEMPLE 1

**[0042]** On prépare des dispersions de kaolin de type "KAOFINE 90" dans une enceinte en acier inoxydable d'une capacité de 2 litres, équipée d'un moteur muni d'une turbine déflocculeuse de 65mm de diamètre et tournant à 1400 tours/minute. Chaque dispersion se fait par mise en oeuvre successive, dans de l'eau, des produits suivants :

- 0,1% de dispersant "POLYSEL S" (en poids sec/poids sec de pigment),
- soude à 100 g/l en quantité suffisante pour que le milieu final présente un pH d'environ 8,5 à 9,0,
- 1,5%, en poids sec/poids sec de pigment, de l'une ou l'autre des compositions saccharidiques A à G décrites ci-après, et
- de "KAOFINE 90" en quantité suffisante pour que la matière sèche (MS) des dispersions soit de 72%.

**[0043]** Les compositions saccharidiques A à D utilisées conformément à l'invention et F et G non conformes à l'invention, consistent respectivement en :

A = mélange\* contenant environ 98,5% (sec/sec) de sorbitol, 0,6% (sec/sec) de mannitol et 0,2% (sec/sec) de maltitol,

B = mélange\* contenant environ 71,5% de sorbitol, 1% de mannitol et 13% de maltitol,

C = mélange\* contenant environ 2% de sorbitol, 0,5% de mannitol et 74% de maltitol,

D = maltitol poudre,

F = mélange\* contenant environ 10% de sorbitol, 10,5% de mannitol et 5% de maltitol,

G = mélange\* contenant environ 1% de sorbitol et 6% de maltitol.

**[0044]** \* La matière sèche (M.S.) de ces mélanges est constituée en outre de tri-, oligo- et/ou polysaccharides hydrogénés. La MS de ces mélanges se situe entre 70 et 80%.

**[0045]** Les compositions obtenues sont dispersées pendant 30 minutes à l'aide de la turbine déflocculeuse précitée.

**[0046]** Au temps T<sub>i</sub>, i.e dès après turbinage, on mesure la viscosité Brookfield (VBi en mPa.s), à 20°C et 20t/mn, de chaque dispersion ainsi que d'une dispersion témoin T ne contenant aucune composition saccharidique. On regarde également à l'aide d'un viscosimètre à haut cisaillement de type "HERCULES DV-10" équipé d'une broche A, le seuil de dilataance SDi, i.e la vitesse maximale (200, 300, 400 ou 500 t/mn) pour laquelle la dispersion ne présente pas de

phénomène de dilatace. On mesure la viscosité HERCULES (VHi en mPa.s) de la dispersion à cette vitesse. Au temps T1, i.e 7 jours après T1, on re-mesure la viscosité Brookfield (VBf), le seuil de dilatace (SDf) et la viscosité HERCULES au seuil de dilatace (VHf) de chacune des dispersions. A partir des valeurs VBi et VBf, on calcule l'indice d'instabilité de viscosité (INST en %) comme indiqué précédemment.

5 [0047] Les résultats obtenus sont repris ci-après :

DISPERSION	T	A	B	C	D	F	G
VBi(mPa.s)	1500	1250	1250	1300	1300	1250	1650
SDi(t/mn)	500	500	500	400	400	400	400
VHi (mPa.s)	46,2	41,6	42,4	43,9	45,3	44,7	56,3
VBf (mPa.s)	1950	1600	1450	1700	1700	1700	2250
SDf (t/mn)	200	300	300	300	300	200	200
VHf (mPa.s)	74,9	67,5	57,3	78,3	78,9	84	108
INST (%)	30	28	24	30	30	36	36

10 [0048] Il ressort de ces résultats que les dispersions contenant les compositions saccharidiques A à D présentent à la fois une stabilité de viscosité améliorée et une aptitude à la dilatace après stockage diminuée, en regard de la dispersion témoin T. Par contre, les dispersions contenant les compositions F et G, non conformes à l'invention, présentent une stabilité de viscosité inférieure à celle de la dispersion T et une aptitude à la dilatace après stockage au moins aussi développée. Ces résultats montrent l'intérêt, qui ne pouvait être soupçonné, d'utiliser des compositions saccharidiques contenant au moins 30% de mono- et/ou disaccharides hydrogénés pour améliorer la stabilité au stockage de dispersions aqueuses de pigments.

25 [0049] De façon surprenante, la présence significative d'un disaccharide (maltitol) dans ces compositions non seulement ne détériore pas significativement cette stabilité au stockage en regard d'une composition constituée essentiellement de monosaccharide (sorbitolcf composition A) mais de plus est apte à améliorer encore cette stabilité (cf composition B).

30 [0050] D'autres études ont également montré que, après 4 jours de stockage à 20 ou 25°C par exemple, les dispersions de pigment selon l'invention :

- ne présentaient pas une aptitude plus prononcée que la dispersion témoin T à être contaminables par des microorganismes (germes aérobies mésophiles, germes anaérobies, levures et moisissures notamment),
- présentaient une chute de pH non supérieure à celle du témoin et un jaunissement inférieur,
- ne présentaient pas de propension particulière à la décantation ou la séparation de phase,
- laissaient, en regard de la dispersion témoin, beaucoup moins de dépôts sur les parois des enceintes de stockage. La vidange, le nettoyage et le rinçage de ces enceintes sont donc d'autant facilités de par les remarquables propriétés autonettoyantes des dispersions selon l'invention.

40 [0051] Ces éléments constituent des avantages industriels indéniables et d'autant moins prévisibles que les dispersions selon l'invention contiennent, de manière caractéristique, des substances (saccharides) qui, par nature, ne peuvent, a priori, que faciliter la formation de dépôts entartrant propices à favoriser la contamination microbienne et à entraver les opérations de nettoyage.

## 45 EXEMPLE 2

[0052] Dans le cadre d'autres essais, les mélanges suivants ont été testés en tant qu'adjuvants de dispersions aqueuses de "KAOFINE 90" à 72% de MS.

- mélange 1 : mélange à 97% de MS à base de 30% de glycérol + 70% d'une composition saccharidique contenant notamment 87% de sorbitol, 8% de mannitol et 3% de maltitol,
- mélange 2 : mélange à 92% de MS à base de 25% de glycérol et 75% d'une composition saccharidique contenant notamment 3% de sorbitol et 54% de maltitol.

55 [0053] Le mélange 2 s'est révélé aussi performant qu'un adjuvant constitué totalement de glycérol. Le mélange 1 s'est révélé conférer une aptitude à la dilatace inférieure à celle du glycérol et équivalente à un adjuvant constitué de la composition B précitée.

**EXEMPLE 3**

**[0054]** On a étudié l'effet de l'incorporation de 0,3 à 1,5% de la composition saccharidique B décrite ci-avant dans chacune des dispersions de pigment(s) ci-après :

- 5
- dispersion 1 : dispersion à 68% de MS de kaolin délaminé de type "KAOWHITE S",
  - dispersion 2 : dispersion à 68% de MS d'argile type "SPS English China Clay",
  - dispersion 3 : dispersion à 72% de MS de kaolin "KAOFINE 90",
  - dispersion 4 : dispersion à 75% de MS de carbonate de calcium "HYDROCARB HC 90",
  - 10 - dispersion 5 : dispersion à 75,2% de MS d'un mélange 60/40 de carbonate de calcium ("HYDROCARB HC 90") et de kaolin ("AMAZON 88").

**[0055]** Pour ces essais, la composition saccharidique a été mise en oeuvre dans l'eau après l'agent dispersant ("POLYSEL S") et les pigments, le mélange résultant étant redispersé pendant 5 mn.

15 **[0056]** Ces essais ont globalement montré l'intérêt de la composition saccharidique B pour diminuer et stabiliser la viscosité de slurries de pigments de caractéristiques très différentes tant en termes de MS, de viscosité que de nature de pigment. Il est notamment apparu qu'une telle composition était particulièrement d'intérêt pour l'obtention, souhaitée dans de nombreuses applications industrielles, de dispersions présentant simultanément une bonne stabilité de viscosité et une haute MS, se situant en particulier entre 72 et 80%. Dans cette perspective, des taux d'introduction en composition B supérieurs ou égaux à 1,3% se sont montrés particulièrement avantageux.

20 **[0057]** Dans un autre essai, on a réalisé des dispersions telles que les dispersions 1 à 3 précitées mais en introduisant la totalité de la composition saccharidique B avant de mettre en oeuvre les pigments, le mélange résultant étant dispersé pendant 30 minutes. Curieusement, cette façon de faire a permis de diminuer encore la viscosité des slurries ce qui permet d'envisager d'augmenter encore, si besoin, la MS de telles dispersions.

25

**EXEMPLE 4**

**[0058]** Dans cet essai, on a étudié les effets de différentes compositions saccharidiques comme agents de stabilisation de viscosité et/ou agents dispersants d'un slurry de carbonate de calcium ne contenant initialement aucun adjuvant, présentant une MS de 26%, une viscosité Brookfield après préparation de 600 mPa.s et une viscosité après stockage de 24 heures, de 900 mPa.s soit une augmentation de viscosité de 50%.

**[0059]** Il apparaît que la mise en oeuvre de 1% de composition saccharidique B précitée permet, à viscosité initiale à peu près égale (550 mPa.s), non seulement d'augmenter la MS (29,5%) mais également la stabilité au stockage (augmentation de viscosité après 24 h : 18,2% seulement) de la dispersion. Il en est de même d'une composition saccharidique à 70% de MS de sorbitol boraté qui, à viscosité égale (600 mPa.s) permet d'augmenter encore plus significativement la MS (39%) et la stabilité au stockage (augmentation de viscosité : 8,3% seulement) de la dispersion.

35 **[0060]** En outre, et de manière surprenante, la composition saccharidique F précitée, lorsqu'elle subit un traitement d'oxydation tel que celui décrit dans le brevet WO 97/20860, permet d'augmenter encore la MS (46,8% et la stabilité au stockage (aucune augmentation de viscosité après 24 heures) de la dispersion. En suite de quoi, un tel saccharide oxydé se comporte comme un véritable agent dispersant, apte à se substituer, en tout ou partie, à un agent dispersant classique comme un polyacrylate.

40

**Revendications**

45

1. Dispersion aqueuse de pigment(s) et/ou charge(s) caractérisée en ce qu'elle :

- 50 a) comprend une composition saccharidique contenant au moins 30% en poids d'un saccharide choisi parmi les monosaccharides hydrogénés, les disaccharides hydrogénés, et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques de ces produits, ce pourcentage étant exprimé en poids sec par rapport au poids sec de l'ensemble des saccharides hydrogénés contenus dans ladite composition,
- b) présente une viscosité Brookfield, mesurée à 20°C et à 20 t/mn, comprise entre 100 et 4 000 mPa.s, de préférence comprise entre 200 et 3 000 mPa.s et
- 55 c) présente un indice d'instabilité de viscosité, mesuré selon un test A, inférieur à 35%, de préférence inférieur à 32%.

2. Dispersion selon la revendication 1 caractérisée en ce que la composition saccharidique contient au moins 60%, de préférence au moins 70% et encore plus préférentiellement au moins 75%, en poids d'un saccharide choisi

parmi le sorbitol, le mannitol, le xylitol, l'arabitol, l'iditol, l'érythritol, le maltitol, le lactitol, le glucosido-1-6 mannitol, l'isomaltitol, le cellobiitol et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques de ces produits.

3. Dispersion selon la revendication 2 caractérisée en ce que la composition saccharidique contient :
  - de 0,5 à 100%, de préférence de 5 à 100% et encore plus préférentiellement de 10 à 90% en poids de maltitol et,
  - de 0 à 99,5%, de préférence de 0 à 95% et encore plus préférentiellement de 10 à 90% en poids de sorbitol et/ou de mannitol.
4. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce qu'elle contient de 0,2 à 5%, de préférence de 0,5% à 4% et encore plus préférentiellement de 1 à 3%, de composition saccharidique, ces pourcentages étant exprimés en poids sec de composition saccharidique par rapport au poids sec de pigment(s) et charge(s) contenu dans la dispersion.
5. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce qu'elle présente :
  - a) une matière sèche (MS) comprise entre 55 et 88%, de préférence comprise entre 65 et 85% et
  - b) un indice d'instabilité de viscosité inférieur à 30%.
6. Dispersion selon la revendication 5 caractérisée en ce qu'elle présente :
  - a) une MS comprise entre 72 et 80%,
  - b) une viscosité Brookfield, mesurée à 20°C et à 20 1/mn, comprise entre 200 et 1500 mPa.s et
  - c) un pH compris entre 6,5 et 10,5, de préférence entre 8,0 et 10,0.
7. Dispersion selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce qu'elle contient également un polyol non saccharidique, en particulier du glycérol, celui-ci ayant été apporté simultanément ou non à la composition saccharidique.
8. Utilisation de saccharides, hydrogénés ou non, oxydés comme agents dispersants de compositions de pigment(s) et/ou charge(s) .
9. Procédé de préparation d'une dispersion aqueuse de pigment(s) et/ou charge(s) caractérisé en ce qu'il comprend une étape au cours de laquelle tout ou partie de la quantité de pigment(s) et/ou charge(s) est introduite au sein d'un milieu constitué, en tout ou partie, d'une composition saccharidique contenant au moins 30% en poids d'un saccharide choisi parmi les monosaccharides hydrogénés, les disaccharides hydrogénés et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques de ces produits, ce pourcentage étant exprimé en poids sec par rapport à l'ensemble des saccharides hydrogénés contenus dans ladite composition.
10. Utilisation d'une dispersion de pigment(s) et/ou de charge(s) selon l'une des revendications 1 à 8 ou obtenue selon la revendication 9 dans les industries du papier, des peintures et vernis, des encres, des adhésifs, des détergents, des matières textiles et cuirs, des matières plastiques et caoutchoucs, des films, des céramiques et émaux, des matériaux de construction et des matières cosmétiques.



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 99 40 0909

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cls)
X	EP 0 571 190 A (SEIKO EPSON) 24 novembre 1993 (1993-11-24) * page 3, ligne 54 - page 4, ligne 9; revendications 1-15 *	1, 2, 4, 7, 8, 10	C09D17/00 D21H19/46
X	EP 0 542 052 A (HOECHST) 19 mai 1993 (1993-05-19) * page 4, ligne 5-12; revendications 1-11 *	1, 4, 8, 10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cls)
			C09D D21H
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>29 juillet 1999</b>	Examineur <b>Fouquier, J-P</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03/92 (PAC/02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 0909

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

29-07-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 571190 A	24-11-1993	DE 69307774 D	13-03-1997
		DE 69307774 T	07-08-1997
		JP 6212106 A	02-08-1994
		SG 48074 A	17-04-1998
		US 5324349 A	28-06-1994
		US 5503664 A	02-04-1996
EP 542052 A	19-05-1993	AT 137254 T	15-05-1996
		DE 59206109 D	30-05-1996
		ES 2086613 T	01-07-1996
		FI 924912 A	02-05-1993

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82